

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005471

International filing date: 25 March 2005 (25.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-127380
Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 July 2005 (07.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 2 7 3 8 0

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 2 7 3 8 0

出 願 人
Applicant(s): 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学

2 0 0 5 年 6 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	UPL-001
【提出日】	平成16年 3月25日
【あて先】	特許庁長官 殿
【発明者】	
【住所又は居所】	石川県石川郡野々市町末松1-68
【氏名】	高村 禅
【発明者】	
【住所又は居所】	石川県能美郡辰口町旭台1-8 学生寄宿舍6棟516号
【氏名】	飯塚 亜紀子
【発明者】	
【住所又は居所】	石川県金沢市平和町3-17-14 平和宿舍C58棟13号
【氏名】	民谷 栄一
【特許出願人】	
【識別番号】	597005598
【住所又は居所】	石川県石川郡野々市町末松1-68
【氏名又は名称】	高村 禅
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【あて先】	
【発明の名称】	発光分析用マイクロプラズマ発生装置
【請求項の数】	8

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

絶縁性の材料で構成される微細な流路の中央付近に、流路断面積が急に減少する部分を設け、流路に分析したい導電性を持った液体試料を導入し、当該流路の両端に接続された電極から電流を流し、流路断面積が減少した部分に電流が集中し、溶液が局所的に沸騰、ガス化し、局所的にプラズマが発生することを特徴とする、プラズマ発生方法。

【請求項 2】

絶縁性の材料で構成される微細な流路の中央付近に、流路断面積が急に減少する部分を設け、流路に分析したい導電性を持った液体試料を導入し、当該流路の両端に接続された電極から電流を流し、流路断面積が減少した部分に電流が集中し、溶液が局所的に沸騰、ガス化し、局所的にプラズマが発生することを特徴とする、プラズマ発生装置。

【請求項 3】

請求項 1 に記載されるプラズマ発生方法を用いて、当該液体試料中の元素の同定と定量を、当該プラズマから出てくる光を分光することにおいて実現する、元素分析方法。

【請求項 4】

請求項 2 に記載されるプラズマ発生方法を用いて、当該液体試料中の元素の同定と定量を、当該プラズマから出てくる光を分光することにおいて実現する、元素分析装置。

【請求項 5】

請求項 1、3 に記載する、断面積が急に減少する部分が設けられた流路が、板状のチップの上に、リソグラフィー技術を用いて作成されることを特徴とするプラズマ発生方法、及び元素分析方法

【請求項 6】

請求項 2、4 に記載する、断面積が急に減少する部分が設けられた流路が、板状のチップの上に、リソグラフィー技術を用いて作成されることを特徴とするプラズマ発生装置及び元素分析装置

【請求項 7】

請求項 1、3、5 に記載する、断面積が急に減少する部分が設けられた流路の形状が、平面的であり、厚さ方向の大きさが、 $2\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ であり、また平面方向の形状は、断面積が急に減少する部分が長さ方向に、 $50\mu\text{m} \sim 3\text{mm}$ であり、幅方向に、 $2\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ であり、当該急に減少する部分から広がっていく広がり方が、流路の軸方向に対して、 10 度から 80 度の傾きである流路形状であることを特徴とする、プラズマ発生方法。

【請求項 8】

請求項 2、4、6 に記載する、断面積が急に減少する部分が設けられた流路の形状が、平面的であり、厚さ方向の大きさが、 $2\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ であり、また平面方向の形状は、断面積が急に減少する部分が長さ方向に、 $50\mu\text{m} \sim 3\text{mm}$ であり、幅方向に、 $2\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ であり、当該急に減少する部分から広がっていく広がり方が、流路の軸方向に対して、 10 度から 80 度の傾きである流路形状であることを特徴とする、プラズマ発生装置及び元素分析装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光分析用マイクロプラズマ発生装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶液中の元素を分析するために、プラズマ中に溶液を導入し、元素からの発光スペクトルから溶液に含まれる元素の同定と定量を行う分析手段ならびにその装置に関する。特に必要な機能、構造の一部が一つの板状のチップに集積されており、必要な検体が微量ですみ、携帯性、即時性、使い捨て、安価などを特徴とする微小流体力学やmicro-TAS、Lab-on-a-Chipといわれる分野に関する。

【背景技術】

【0002】

溶液中の元素分析には、誘導結合式プラズマ原子発光分析装置が良く用いられている。誘導結合式プラズマは発生に試料に露出した電極が必要なく、電極からの不純物の混入が少ない利点がある。一方従来のこれ以外のプラズマ発生法は、電極等からの不純物の混入が問題になり、高感度の分析には向かないという欠点があった。

【0003】

近年、半導体プロセスを応用して、ウエハ上に小さな流路や反応容器、分析器等を作りこみ、一つのチップの上で血液検査等に必要な一通りの化学実験を完遂させようという微小流体デバイス、 μ TAS (micro total analysis systems) やLab on a chipと呼ばれる研究分野が急速に発展している。ここでの、高感度元素分析のために、微小なプラズマを発生させ、そこに霧状に噴霧した溶液を導入し元素分析を行う方法が開発されている。

【0004】

ここで、微小なプラズマの発生には、直流プラズマ、容量結合式プラズマ、誘導結合式プラズマを微小なサイズにしたものがある。しかし発生には、減圧を必要としたり、ヘリウムのようなプラズマを維持しやすいガスを用いたり、高周波を用いたりする必要がある。また、プラズマを維持しながら、装置への熱ダメージを避けるために、ある程度のガス流量が必要であり、大きなポンプが必要であったり、使いにくいものであった。また、プラズマの発生には大きな電力を必要とした。

【0005】

また、試料をプラズマに導入するには、ガス化する必要があるため、霧状に噴霧する必要があり、霧化器と、かなりの流量の霧化ガスが必要であった。

【0006】

溶液に電極を挿入し、溶液に直接電流を流すことにより、プラズマを発生させる方法が報告されている。この方法の利点は、溶液が片方の電極を構成するので、溶液電極の蒸発が、試料のガス化の働きを担っているため、霧化器が必要ないことである。しかし、プラズマの発生原理上、気体液体界面や液体中より、固体電極表面と気体の界面でのプラズマ発生・維持効率が高いため、従来の方法では必ず、片方の固体電極がプラズマに接触し、この蒸発による不純物の影響を除くことができなかった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

溶液中元素の発光分析用に、不純物混入の少ない簡易なプラズマ発生方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

絶縁性の材料に、微細な流路を設け、流路の中央付近に、流路断面積が急に減少する部分を設けておく。流路に分析したい試料を導入する。試料は、硝酸など分析に障害のない元素からなる電解質で導電性を持たせておき、流路の両端に挿入した電極から電流を流す。電流と流路形状とその大きさが適当なとき、流路断面積が減少した部分に、電流が集中し、溶液が沸騰し、ガス化、さらにプラズマが発生する。固体電極が挿入されている部分

では十分に電流密度が下がっているため、プラズマは発生しない。従って、電極の蒸発などによる不純物の混入を避けることができる。また、流路壁面は十分に冷えているため、液体が表面を覆っており、流路壁面からなお不純物の混入も抑えられている。このプラズマは、安定で、電極接触せず、導電性を持った試料溶液そのものが電極の作用をするため、不純物の混入が少ない。このプラズマの発光スペクトルの定量から、極めて簡単に、極微量溶液の高感度元素分析が実現する。

【発明の効果】

【0009】

本発明は、ICP発光分析の性能をそれほど損なうことなく、装置の小型化、消費ガス、消費電力の劇的減少、装置コストの減少を実現するものであり、従来の大型で大量のガスや電力を消費するICP発光分析装置を、電池、分光器を含めて手のひらに乗る程度の大きさに縮小する可能性を持ったものである。近年、環境の悪化により、土壌や水質の汚染、食物の汚染が問題となっており、手軽にその場分析できるツールとしての利用が期待できる。またマイクロTASやLab on a chip等の微小流体技術において、微量試料の高感度分析が切望されており、これに解を与えるものとしても期待できる。また、本発明は、電極の腐食のない、簡易なプラズマの発生を実現するものであり、様々なマイクロプラズマ応用に利用できることは容易に推測できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

図1に本発明に基づきプラズマを発生する基本的な形態を示す。(101)は流路であり、壁面は絶縁性で、試料溶液を閉じ込めると同時に、電流の流れるパスを決定する。(102)は溶液リザーバであり、試料溶液は個々にためられ、流路に導入される。(103)は狭小部であり、流路の一部であり、断面積が他のところより小さくなっている。このため、電流と電界の集中が起こり、他の部分より、温度が高くなり、沸騰やプラズマの発生がおこりやすくなっている。この大きさと、ここにいたる流路の形が、プラズマの安定化に重要である。(104)は電極である。電流を流すことにより腐食の置きにくい貴金属やカーボンの材料が適当である。(105)は試料溶液である。測定対象の元素を含み、かつ導電性をもっているひつようがある。導電性は通常支持塩を使うが、金属塩は強い発光をだすので余りよくない。硝酸は構成元素が、大気中に含まれているものと水に含まれているものであり、金属を良く溶かすので適当である。(106)は電流と電界の集中により発生した、ガスおよびプラズマである。このプラズマからの光を分光することにより、元素分析が簡単に実現できる。

【実施例】

【0011】

図2は、本発明を用いて実際にプラズマを発生し、元素分析を行った例である。

(201)は石英ガラスである。(202)はポリジメチルシロキサン(以下PDMSと略す)で作成された、微小流路がパターンニングされているシートである。本シートは、フォトリソグラフィで作成された、レジスト材の流路パターンを型取りすることによって作成されている。このシートを(201)石英ガラス上に置くことにより、自然に密着し、微小流路を作成することができる。このシートには、流路の端にあたる部分にパンチを用いて孔をあけてあり、この孔は(1102)リザーバの働きをする。(101)流路は、次に示すように平面上に様々な形状を試み、最もプラズマが安定する条件を求める。平面に垂直な方向の高さは約70 μ mであった。(105)試料溶液として、生物の分野でよく用いられる、生理的条件下のりん酸バッファを1/20に薄めたものを用いた。(104)電極は、直径が0.5mmの白金線を用いた。電極に300V~1500Vの電圧を印加すると、(103)狭小部に(106)プラズマが発生した。(203)プラズマからの光を(204)光ファイバーに導入して、オーシャンフォトニクス製の分光器USB2000によりスペクトルを測定し、発光分析を行った。

【0012】

図3はと図4は、安定なプラズマが発生するように試みた流路パターンの平面図である

。自拔きの部分が流路パターンであり、左右の円状の部分はリザーバの形状を示している。リザーバーとリザーバの中心距離は6 mmである。計24種類の流路パターンを試した。最もプラズマが安定して発生したパターン形状を図5に示す。

【0013】

図6は、図5のパターンで、試料溶液に1/20のリン酸バッファーを用い、700 Vの電圧を印加したときに発生したプラズマの様子である。このときの電流は約400 μ Aであった。プラズマは、狭小部でのみ発生し、Pt電極の周りでは発生しなかった。プラズマは、電圧を印加している時間10秒の間、連続的に発生した。

【0014】

図7は、図6のプラズマから得られた、スペクトルである。Na原子の鋭いピークのみが見られる。他の金属に由来するピークは非常に少ない。また、このピークの強度と、試料溶液に含まれているNa濃度から、検出限界を見積もると、この系で、およそ10 ppmと求められた。この検出限界は、ほぼ分光器のノイズレベルで決まっており、本発生方式によるプラズマの本質的な検出限界ははるかに低いものと考えられる。

【0015】

図8は、同様の実験をリン酸バッファーではなくて、0.01モル/リットルの濃度の塩化カリウム溶液で行ったものの発光スペクトルである。K原子の鋭いピークのほかにNa原子のピークが見られるが、これは直前のリン酸バッファーを用いた実験の時に流路なかに付着したNa原子からの発光で、洗浄が不十分であることを示している。特にNaの発光は炎色反応でも洗浄が困難であることから、妥当な結果であり、本質的な問題ではないと考えられる。他の金属に由来するピークは非常に少ない。また、このピークの強度と、試料溶液に含まれているNa濃度から、検出限界を見積もると、この系で、およそ5 ppmと求められた。この検出限界は、ほぼ分光器のノイズレベルで決まっており、本発生方式によるプラズマの本質的な検出限界ははるかに低いものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

- 【図1】 本発明によるマイクロプラズマ発生方法
- 【図2】 本発明の第一の実施例の構成
- 【図3】 第一の実施例で試みた流路パターン1
- 【図4】 第一の実施例で試みた流路パターン2
- 【図5】 最もプラズマが安定した流路パターン
- 【図6】 発生中のマイクロプラズマの写真
- 【図7】 燐酸バッファーの元素分析時の発光スペクトル例
- 【図8】 塩化カリウム溶液の元素分析時の発光スペクトル例

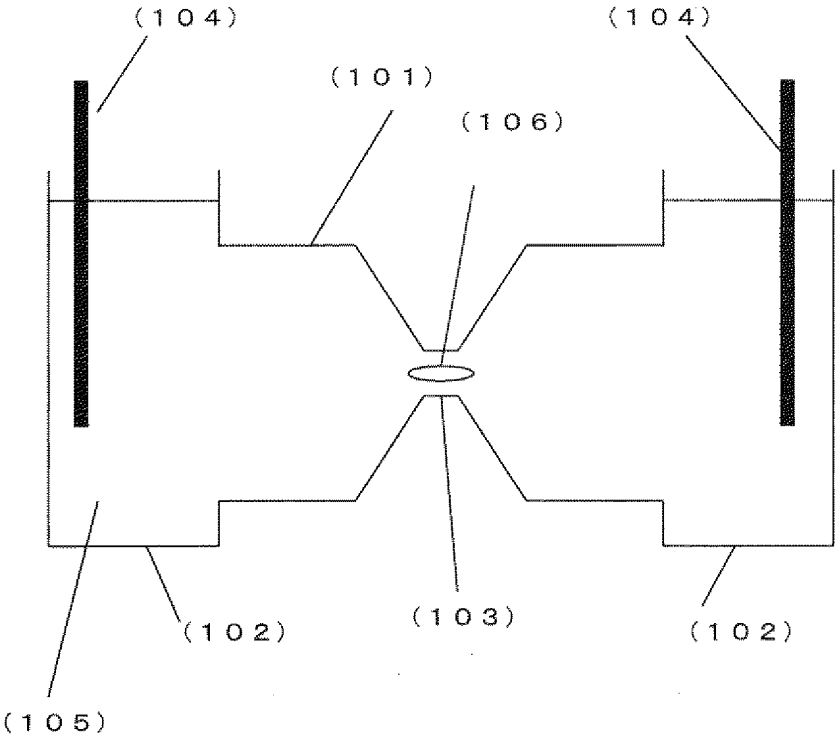
【符号の説明】

【0017】

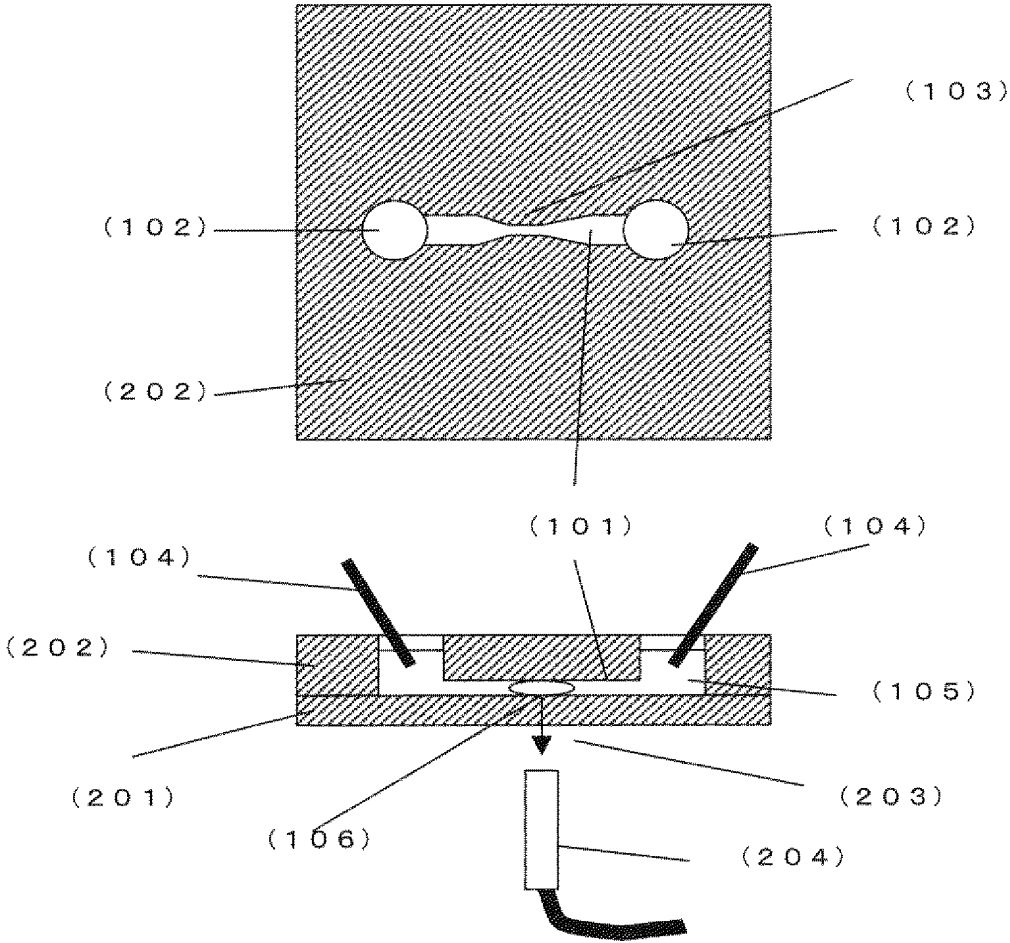
- (101) 流路
- (102) 溶液リザーバ
- (103) 狭小部
- (104) 電極
- (105) 試料溶液
- (106) プラズマ
- (201) 石英ガラス
- (202) PDMS製チップ
- (203) プラズマからの光
- (204) 光ファイバー

【書類名】 図面

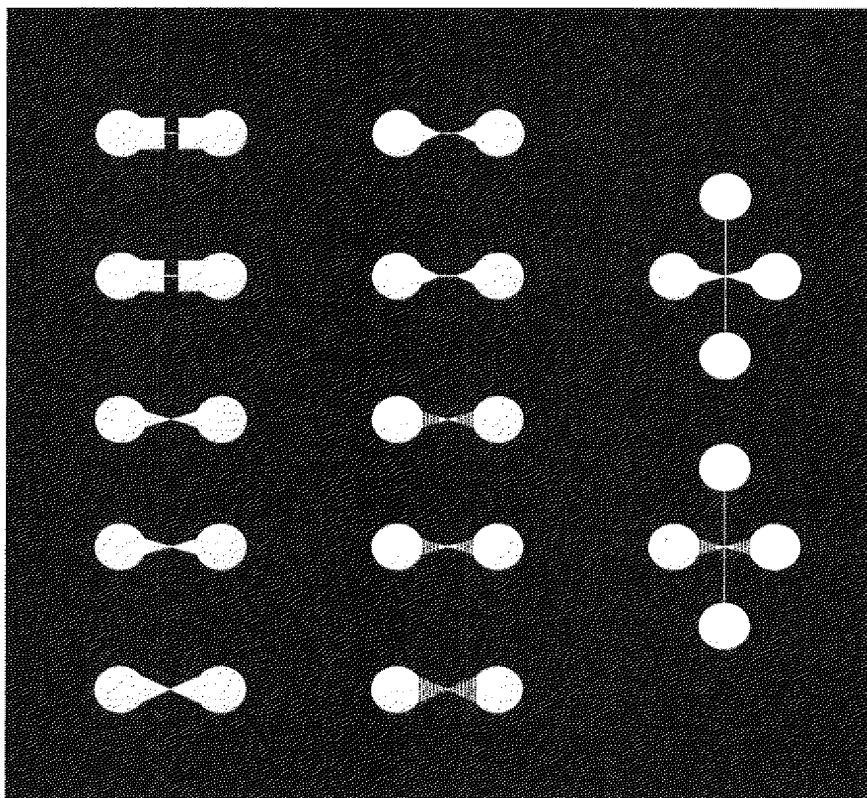
【図 1】



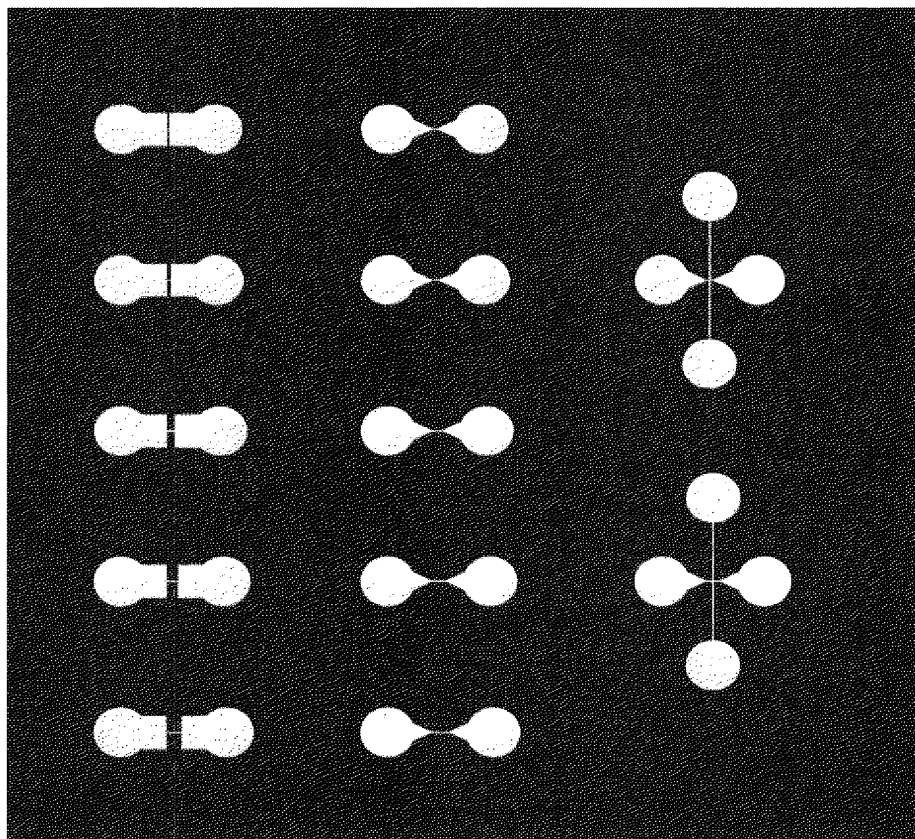
【図 2】



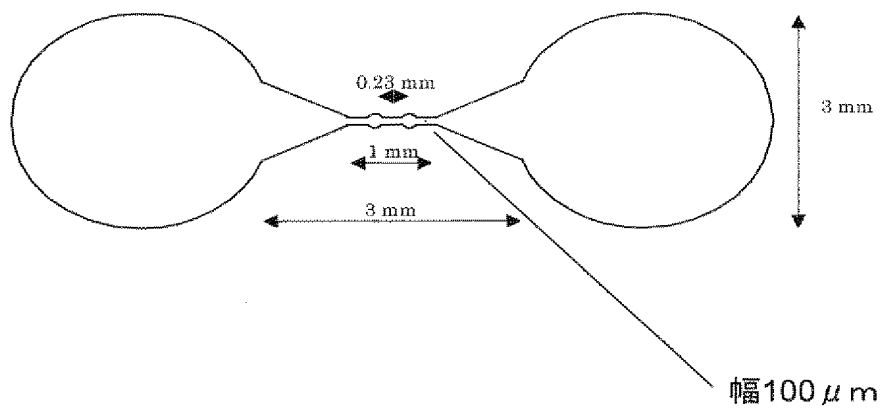
【 図 3 】



【 図 4 】



【図 5】

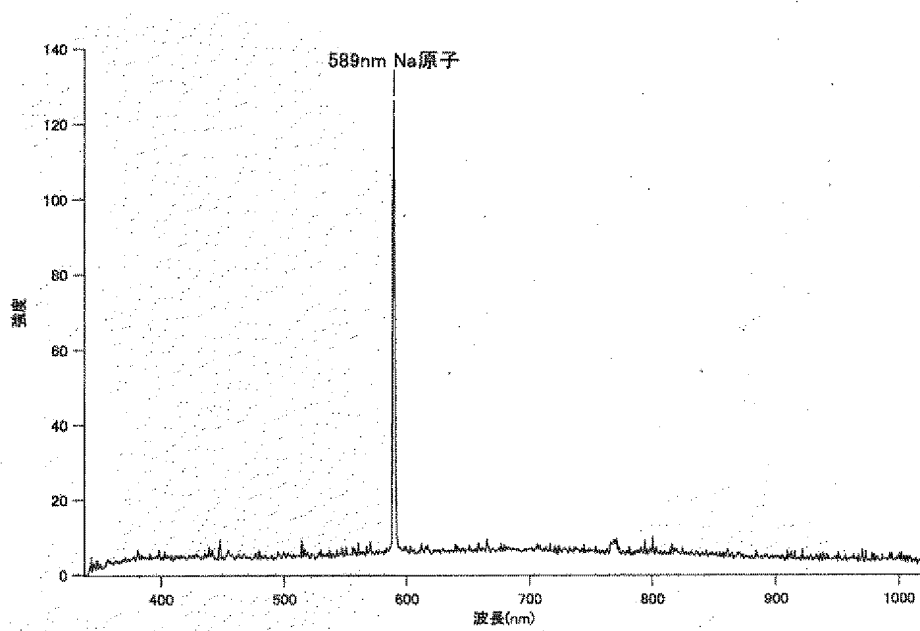


【図 6】

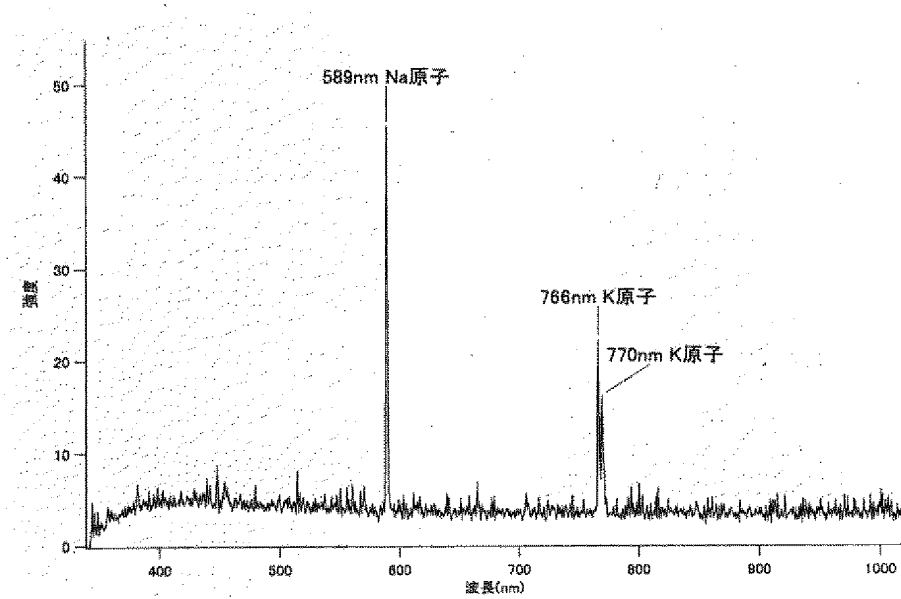
図面代用写真(カラー)



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶液中の元素分析には、誘導結合式プラズマ原子発光分析装置が良く用いられている。誘導結合式プラズマは発生に試料に露出した電極が必要なく、電極からの不純物の混入が少ない利点がある反面、高周波電源が必要で、装置が大掛かりになる。一方従来のこれ以外のプラズマ発生法は、電極等からの不純物の混入が問題になり、高感度の分析に向かなかった。溶液中元素の発光分析用の簡易なプラズマ発生方法を提供する。

【解決手段】 絶縁性の材料に、微細な流路を設け、流路の中央付近に、流路断面積が急に減少する部分を設けておく。流路に分析したい試料を導入する。試料は、硝酸など分析に障害のない元素からなる電解質で導電性を持たせておき、流路の両端に挿入した電極から電流を流す。電流と流路形状とその大きさが適当なとき、流路断面積が減少した部分に、電流が集中し、溶液が沸騰し、ガス化、さらにプラズマが発生する。このプラズマは、安定で、電極と接触せず、導電性を持った試料溶液そのものが電極の作用をするため、不純物の混入が少ない。このプラズマの発光スペクトルの定量から、極めて簡単に、極微量溶液の高感度元素分析が実現する。

【選択図】 図 2

【書類名】	出願人名義変更届
【あて先】	特許庁長官 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2004-127380
【承継人】	
【識別番号】	304024430
【氏名又は名称】	国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学
【承継人代理人】	
【識別番号】	100105809
【弁理士】	
【氏名又は名称】	木森 有平
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	047429
【納付金額】	4,200円
【提出物件の目録】	
【物件名】	承継人であることを証明する書面 1
【物件名】	委任状 2
【援用の表示】	平成16年10月6日付け提出の代理人受任届に添付した委任状を援用

【添付書類】



譲渡証書

平成16年 9月17日

(譲受人)

石川県能美郡辰口町旭台1-1

国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学

学長 潮田 資勝 殿

(譲渡人)

石川県石川郡野々市町末松1-68

高村 禅



下記2件の発明に関する特許を受ける権利を貴学に譲渡したことに相違ありません。

記

特許の出願番号：特願2004-127380

発明の名称：『発光分析用マイクロプラズマ発生装置』

特許の出願番号：特願2004-253664

発明の名称：『発光分析用マイクロプラズマ発生装置』

【書類名】	手続補正書
【提出日】	平成17年 3月27日
【あて先】	特許庁長官 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2004-127380
【補正をする者】	
【識別番号】	304024430
【氏名又は名称】	国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学
【代理人】	
【識別番号】	100105809
【弁理士】	
【氏名又は名称】	木森 有平
【発送番号】	019254
【手続補正1】	
【補正対象書類名】	出願人名義変更届
【補正対象項目名】	提出物件の目録
【補正方法】	変更
【補正の内容】	
【提出物件の目録】	
【物件名】	承継人であることを証明する書面 1
【物件名】	委任状 2
【援用の表示】	平成16年10月6日付け提出の代理人受任届に添付した委任状を援用

譲渡証書

平成16年10月1日

住 所 石川県能美郡辰口町旭台1-1
譲受人 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学
学長 潮田 資勝 殿

住所 石川県石川郡野々市町末松1-68
譲渡人 高村 禪



下記2件の発明に関する特許を受ける権利を貴学に譲渡したことに相違ありません。

記

1. 特願2004-127380号
発明の名称：発光分析用マイクロプラズマ発生装置
2. 特願2004-253664号
発明の名称：発光分析用マイクロプラズマ発生装置

出願人履歴

5 9 7 0 0 5 5 9 8

20010619

住所変更

5 0 1 1 4 0 8 1 0

東京都荒川区南千住4-9-2-401

高村 禪

5 9 7 0 0 5 5 9 8

20040512

住所変更

5 0 1 1 4 0 8 1 0

石川県石川郡野々市町末松1-68

高村 禪

3 0 4 0 2 4 4 3 0

20040426

新規登録

石川県能美郡辰口町旭台1-1

国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学

3 0 4 0 2 4 4 3 0

20050330

住所変更

石川県能美市旭台1-1

